

超临界多元热流体发生及地下原位转化 开采重质油理论与技术

赵秋阳, 金辉, 徐加陵, 彭智勇, 王晔春, 郭烈锦

(西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 稠油和低成熟页岩等重质油资源潜力巨大,但其低流动性和高干酪根含量导致难以高效开采,针对现有注蒸汽等方法存在采收率低、加热效率差和热流体成本高等问题,提出了以超临界水热化学转化为核心的重质油原位转化开采新思路,基于超临界水独有的高溶解性、高扩散性和高反应性,采用油田有机废液为原料通过超临界水气化与氢氧化原理生产超临界多元热流体,并将超临界多元热流体注入地层加热储层、同时原位转化稠油和干酪根生成轻质油气,通过超临界混相驱大幅提高采收率,从而实现了高效、清洁、低成本的热流体生成、储层加热转化与油气高效采出。研究表明,油田有机废液碳转化率超98%,稠油岩心驱替效率超97%,单井4轮次吞吐效率超75%,低成熟页岩有机质生烃制油气有机碳转化率达60%。该技术的突破可对变革传统重质油开发方式、保障我国油气能源安全提供参考。

关键词: 重质油;超临界水;多元热流体;原位转化;采收率

中图分类号: O359 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtub202311004 **文章编号:** 0253-987X(2023)11-0031-15

Theory and Technology of Multi-Component Supercritical Thermal Fluid Generation and In-Situ Conversion Technique for Heavy Crude Oil Resources Exploitation

ZHAO Qiuyang, JIN Hui, XU Jialing, PENG Zhiyong, WANG Yechun, GUO Liejin

(State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Heavy crude oil resources, including heavy oil and shale kerogen, have large reserves, but their exploitation is challenging due to their low mobility and low maturity. The commonly-used steam injection method exhibits low recovery rate, poor heat efficiency, and high cost. Therefore, it is critical to explore efficient, clean and low-cost methods for thermal fluid generation, reservoir heating, organic matter conversion and recovery to advance heavy crude oil development. To this end, a new technique for in-situ conversion and recovery of heavy crude oil using multi-component supercritical thermal fluid generation and injection. This method leverages the outstanding solubility, diffusivity, and reactivity of supercritical water. The process involves using organic waste in the oilfield to generate multi-component supercritical thermal fluid through supercritical water gasification and hydrogen oxidation. The fluid is then injected into the reser-

收稿日期: 2023-04-16。 作者简介: 赵秋阳(1989—),男,助理教授,硕士生导师;郭烈锦(通信作者),男,教授,博士生导师,中国科学院院士,发展中国家科学院院士。 基金项目: 国家自然科学基金委能源有序转化基础科学中心资助项目(51888103)。

网络出版时间: 2023-10-23

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.T.20231020.1641.010>

voir, where it converts heavy crude oil and kerogen into light oil and gas, forming miscible flooding for enhanced oil recovery. Laboratory research shows promising results, with carbon conversion of organic waste, core flooding rate and four-round soak rate of heavy crude oil, and hydrocarbon generation rate from kerogen reaching 98%, 97%, 75%, and 60% respectively. These results suggest that heavy crude oil resources can be effectively exploited using supercritical water and multi-component supercritical thermal fluid, which offer high efficiency, low pollution and low cost. This innovative technique is of great significance for ensuring oil and gas energy security in China.

Keywords: heavy crude oil; supercritical water; multi-component thermal fluid; in-situ conversion; oil recovery

我国化石能源资源禀赋是富煤、缺油、少气。2021 年我国能源消费总量达 52.4×10^8 t 标准煤, 其中石油和天然气占比为 27.4% 且仍逐年上升, 而标准煤产量仅为 5.5×10^8 t, 缺口高达 8.9×10^8 t, 油气进口依赖度极高、供给安全形势愈发严峻(数据来源《中国统计年鉴 2022》^[1])。值得关注的是, 我国以稠油和低成熟页岩油为代表的重质油资源储量丰富, 初步探明开采储量约为 145×10^8 t, 可作为我国油气资源的战略性接替^[2]。然而, 重质油资源存在重质高黏、有机质低成熟、储层低孔低渗等问题, 采用现有技术开发难度大, 因此发展高效、清洁、经济的重质油资源开发理论与技术对保障我国能源安全具有重大意义。

稠油和低成熟页岩油都是重质劣质油气资源, 当前主要开发技术见表 1, 稠油开发难点在于沥青质含量高、黏度大、流动性差^[3], 需通过物理或化学

方法对稠油进行降黏改造, 物理手段的优势在于可以保持原油性质不发生改变, 在后期的地面炼化过程中能够有更多的选择, 但是采收率普遍较低; 化学手段的优势在于采收率相对较高, 直接在储层中即可对稠油实现轻质化改造, 但是成本相对高昂。低成熟页岩油开发难点在于储层中未转化的固态有机质含量较高, 且储层致密, 孔渗条件相对较差。一系列以热转化为核心的生烃技术被发明来促进干酪根的生烃演化, 如电加热、流体加热、辐射加热、燃烧加热等技术^[4]。电加热与辐射加热技术的优势在于加热方式灵活, 然而耗电量巨大, 经济性差。燃烧加热技术的转化效率高, 但是控制难度大。流体加热技术的优势在于加热速度快, 技术基础相对成熟, 但是外源流体的引入增加了后期的分离工作; 因此, 重质油资源难开发的共性问题在于储层中有效有机质部分的分子量较大、在储层内部难以流动。

表 1 重质油资源开发主要技术及特点				
Table 1 Main techniques and characteristics of heavy oil resources development				
分类	名称	基本原理	优点	缺点
稠油开发 技术 ^[5-8]	冷采	地层中形成泡沫油降黏, 改善渗透率	储层伤害小, 工艺简单, 生产成本低	适用性较差
	低频脉冲	脉冲放电电振波在油层产生微裂缝提高渗透率		
	注烟道气	增压注入烟道气与残留油混溶形成混相驱		
	化学驱	降低界面张力, 改变润湿性, 增大波及范围	实施难度低, 工艺简单	适用性较差, 易结垢
	微生物驱	利用微生物改变原油及岩石性质	实施难度低, 成本低	适用性较差, 见效慢
	注蒸汽	注入蒸汽加热储层, 改善稠油流动性	适用性广, 采收率高	成本高, 操作复杂
低成熟 页岩开发 技术 ^[4,9-11]	火烧油层	注入空气点燃油层, 层内燃烧驱油	埋深影响较小	工艺难度大, 不易控
	电加热	电加热器或注入导电介质, 加热提升储层温度	加热方式灵活, 易控制	加热慢, 能量损耗大
	流体加热	注入热流体对流加热储层, 促进干酪根生烃	加热快, 技术相对成熟	产物需要分离
	辐射加热	辐射加热器加热储层, 促进干酪根生烃	加热均匀, 能量利用率高	依赖电能, 成本高
	燃烧加热	点燃部分有机质加热, 促使干酪根生烃	加热快, 能量利用率高	控制技术复杂

重质油开发的主要方法是向油藏注热流体加热和转化,如何高效、清洁、经济地生产热流体是实现有效开发的关键问题之一。热流体发生技术对比见表 2,现有热流体发生器主要包括蒸汽锅炉、多元热流体发生器和太阳能蒸汽发生器等,然而,一方面,以煤炭、柴油、天然气为原料,通过燃烧产生水蒸汽

的方式,虽技术成熟,但不可避免地存在 CO₂ 排放、高品质燃料依赖度高等问题;另一方面,利用太阳能加热产生水蒸汽的方式虽然清洁、无污染,但存在受地域影响大、供应不稳定、经济性差等不足。综上,当前的热流体发生技术仍无法解决燃料成本高、污染大、经济性差的瓶颈问题。

表 2 热流体发生技术对比
Table 2 Technical comparisons between different thermal fluid generation methods

发生技术	原料	热流体	优点	缺点
燃煤锅炉 ^[12]	煤炭	H ₂ O	技术成熟,煤资源多	高能耗,高污染,高排放
燃油锅炉 ^[13-14]	原油/柴油	H ₂ O	技术成熟,高效节能	高值燃料,排烟损失,排 CO ₂
燃气锅炉 ^[15-16]	天然气	H ₂ O	技术成熟,高效节能	高值燃料,排烟损失,排 CO ₂
多元热流体 ^[17-18]	柴油/天然气	H ₂ O/N ₂ /CO ₂	设备紧凑	高值燃料,热损失大
太阳能 ^[19]		H ₂ O	清洁可再生,分布广	不稳定,设备复杂,成本高

综上,重质油资源开发的关键问题是如何实现重质油的轻质转化并采出、如何低成本生产热流体,因此,探寻新型高效热流体实现将页岩干酪根和重质油转化为轻质油气以及新型热流体的清洁低碳生产方法,是实现重质油资源开发技术突破的重要途径。西安交通大学郭烈锦教授团队原创了超临界多元热流体发生及地下原位转化技术,因地制宜选用油田有机废液为原料生产超临界多元热流体(H₂O/CO₂/N₂)并直接注入油藏储层,解决了传统热流体发生技术原料成本高和碳排放的问题,利用超临界水/多元热流体独有的高溶解性、扩散性和反应性,在油藏储层中将干酪根和重质油转化为轻质油气并混相驱采出,大幅提高采收率和油气品质,解决了传统热采技术采收率低和热效率低的问题,实现了重质油资源高效、清洁、低成本开采。本文将报道该技术的原理方法与最新研究进展。

1 超临界水/多元热流体原位转化开采技术的提出

1.1 超临界水的高溶解性、扩散性与反应性

超临界水是处于超临界态的水,即超过临界温度(374 ℃)和临界压力(22.1 MPa)时的水,此时气体和液体间无表面张力和相界面,呈单相状态^[20],具有不同于常规液态水 and 气态水蒸汽的独特物理和化学性质:①超临界水具有高溶解性,由于大部分氢键断裂,超临界水成为具有弱极性的非极性溶剂,可实现对有机物的溶解,例如,在对比压力 and 对比温度范围均为 0.9~1.2 时,相对介电常数范围为 1.5~16.9,完全

覆盖了原油的介电常数区间 1.8~3.0,根据相似相容原理,可通过调节温度和压力实现对原油的完全溶解;②超临界水具有高扩散性,由于密度、黏度及氢键的减少,水的扩散系数显著增加,与高温气体相当,例如,0.1 MPa/25 ℃ 液态水的动力黏度和扩散系数分别为 $8.9 \times 10^{-4} \text{ kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$ 和 $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, 25 MPa/400 ℃ 超临界水的动力黏度显著降低到 $2.9 \times 10^{-5} \text{ kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$ ^[21],而扩散系数显著增加到 $2 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ ^[22],有利于超临界水在油藏微纳孔隙通道中输运,从而强化热质传递、扩大波及范围;③超临界水具有高反应性,分子动力学研究发现,超临界水能显著降低碳—碳键的结合能,稠环芳烃的开环自由能降低 70% 以上^[23],同时它的笼效应能够很好地降低反应物的局部溶度,抑制重质组分的聚合反应,有助于将有机大分子分解为小分子,实现重质油的轻质转化,且可用于油田有机废液的无害化处理与资源化利用。由上可知,超临界水的高溶解性、扩散性和反应性在重质油资源开发中具有显著优势和适应性。

1.2 超临界水/多元热流体原位转化开采技术原理

为解决重质油资源难高效、清洁开发的瓶颈问题,基于长期从事超临界水热化学和石油工程多相流研究的经验积累,西安交通大学郭烈锦教授团队原创了多相流流质化地下原位转化高效清洁开采技术。本技术可因地制宜地选用各类油田矿场有机废液为原料,变废为宝,通过超临界水气化与温和氢氧化原理生产超临界多元热流体,注入地下稠油和低成熟页岩储层,通过超临界热化学转化将大分子稠环芳烃转化为轻质油气、同时将硫/氮/金属等以固态渣形式留

存地下,并通过超临界混相驱原理大幅提高采收率,产出二氧化碳就地封存,超临界多元热流体发生及地下原位转化开采技术流程如图 1 所示,整个流程以有机废液为物质和能量来源,产品为轻质油品、天然气和氢,一体化实现了重质油资源的高效、清洁、低碳开发以及废弃物的无害化处理与资源化利用。

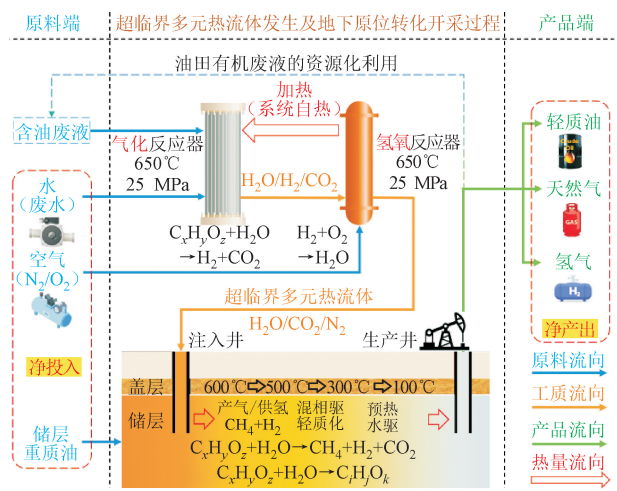


图 1 超临界多元热流体发生及地下原位转化开采技术流程
Fig.1 Schematic of multi-component supercritical thermal fluid generation and in-situ conversion technique for heavy crude oil resources exploitation

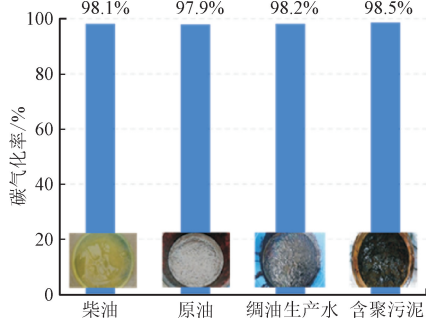
2 基于油田有机废液的超临界多元热流体发生

2.1 超临界多元热流体发生

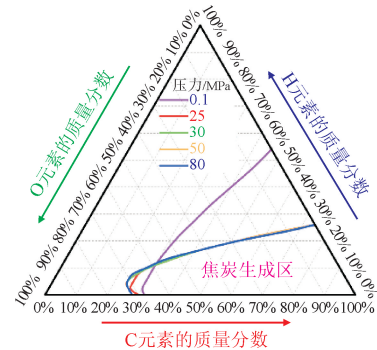
2.1.1 油田有机废液超临界水气化

有机废液在超临界水中高效气化是生产超临界多元热流体的首要环节,也是提高废液碳转化率的关键,因此有必要研究揭示各类有机废液在超临界水中的气化规律。首先,通过优化设计超临界水气化流化床实验系统,实现了柴油、原油、稠油生产水以及含聚污泥等油田常用燃料和有机废液在 23 MPa、680 °C 条件下,碳气化率达到 98% 以上的高效气化,不同原料的碳气化率如图 2(a)所示。开展了温度、压力、浓度、催化剂等参数敏感性分析,结果表明压力对气化结果影响较小,温度是实现高效气化最重要的因素,提高气化温度可提高碳气化率,而提高浓度对碳气化率和气体产量的增加均有负面影响^[24-27]。然后,基于 Gibbs 自由能最小化原理和 PR-BM 状态方程,选取柴油为模型化合物,建立了两相(超临界相-固相)超临界水气化热力学模型,发现与常规气化技术相比,超临界水气化技术能够显

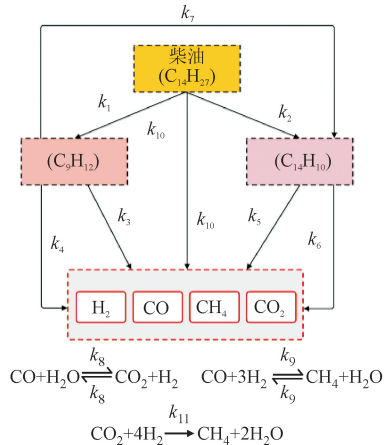
著抑制焦炭生成^[28],图 2(b)展示了不同操作压力下生焦的范围,进而构建了反应动力学数学模型预测反应进程,得到温度和时间对产物浓度分布的影响规律,超临界水气化反应动力学网络如图 2(c)所示, k 的下标表示反应的序号, $k_1 \sim k_{11}$ 共 11 个反应。对不同温度和浓度下的完全气化时间作了预测,发现在 25 MPa、650 °C 的条件下,当进料中柴油质量分数从 1% 增加至 20% 时,完全气化时间从 213.4 s 增加到 314.8 s^[29]。上述研究表明,超临界水能够完全气化各类油田有机废液,实验气化规律和构建的反应热力学和动力学模型可支撑超临界多元热流体发生反应器的耦合设计。



(a) 原料及碳气化率 (23 MPa, 680 °C)



(b) 压力对生焦的影响^[28]



(c) 柴油超临界水气化反应动力学网络^[29-30]

图 2 油田有机废液超临界水气化特性研究^[28-30]
Fig.2 Supercritical water gasification characteristics of oilfield wastewater^[28-30]

2.1.2 超临界水气化与氢氧化耦合匹配

有机物超临界水气化反应是以水为基础的吸热还原过程,富氢的气化产物在超临界水中氧化是放热过程,气化和氢氧化过程中物质流与能量流的耦合匹配是有机物高效、清洁地转化生成多元热流体的关键环节。首先,采用数值计算方法研究了氢氧化基元反应($H+O_2+M=HO_2+M$)动力学参数对自发生反应前锋的影响^[31],获得了该反应速率常数倍率在 4 个数量级($10^{-2}\sim10^2$)范围内变化时,反应区域内氢氧反应自启动锋面温度和组分物质的量分数如图 3(a)所示,反应速率及正逆反应速率比如图 3(b)所示。与大气环境氢氧燃烧不同,超临界水中的氢氧化反应不受氢

原子分布的影响,因此可通过流场调控进行气化和氢氧化反应的耦合匹配,实现高效、温和与稳定转化。采用欧拉双流体模型模拟了有机物颗粒在超临界水中气化和氢氧化耦合匹配过程^[32],图 3(c)展示了套管式气化与氢氧化反应耦合方案以及模拟计算结果,内环氢氧化反应放热区为外环气化吸热区供热,采用多点分布式供氧及流量独立调节的方式实现流场动态调控,使氢氧化放热量精确匹配气化吸热过程,不仅可以避免氢氧化区局部过热,还可以加速物料升温、抑制结焦副反应^[33-34],实现 650℃ 条件下完全气化与氢氧化过程高度耦合匹配,高效、清洁生产超临界多元热流体,且无 NO_x 和 SO_x 生成。

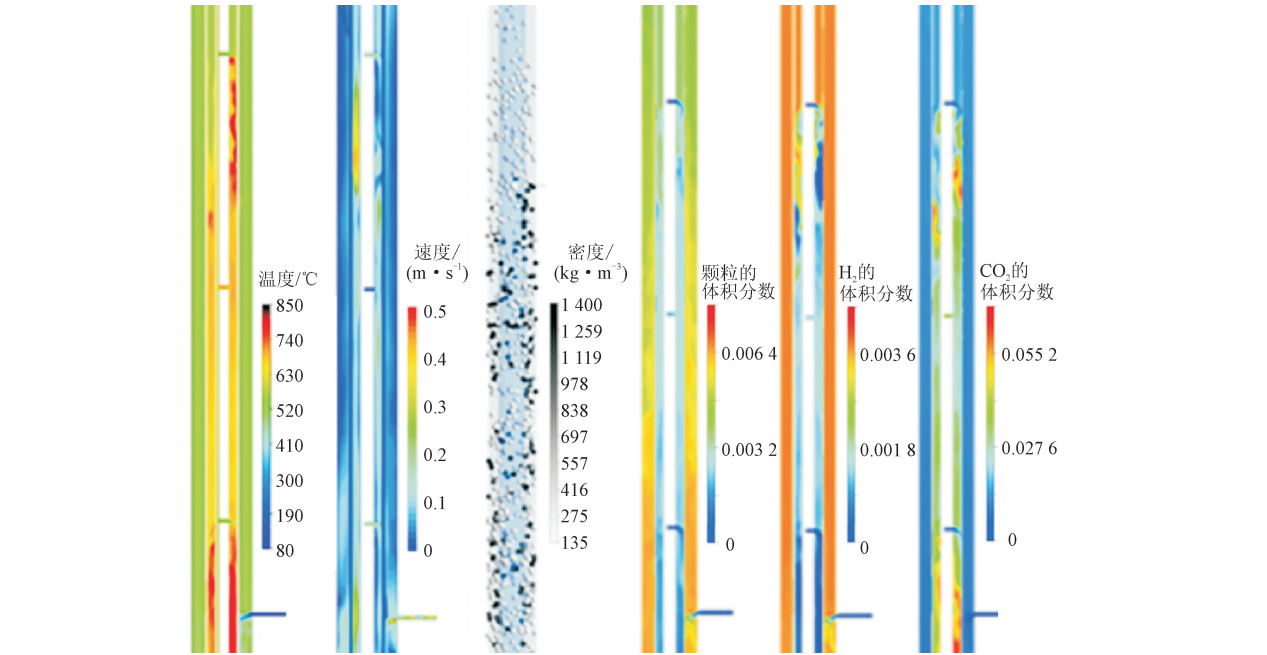
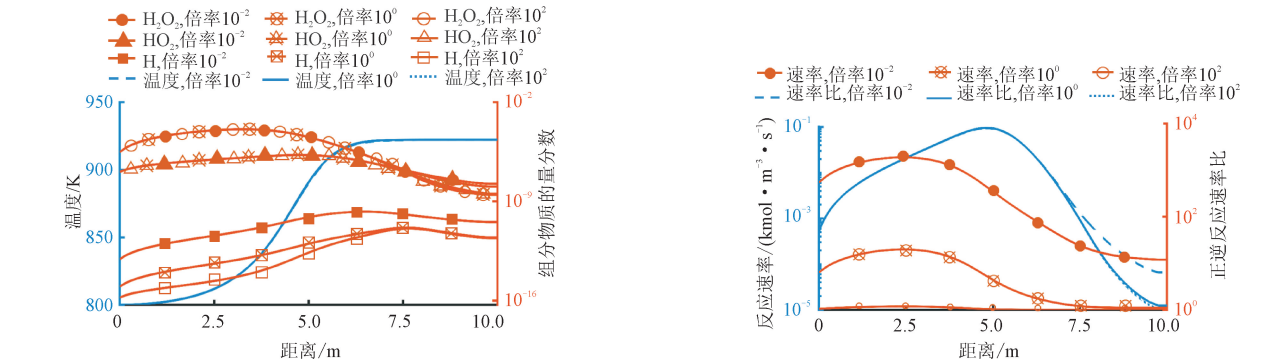
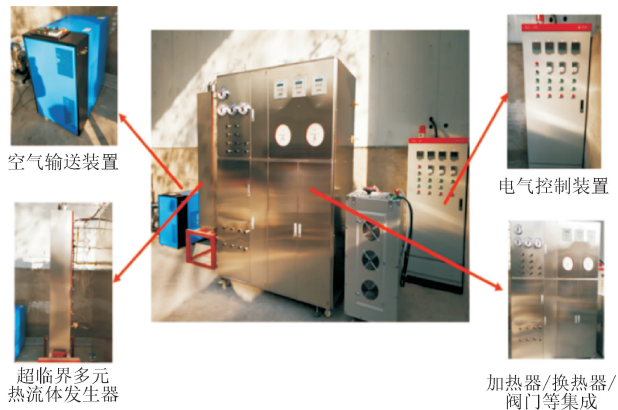


图 3 超临界水中氢氧化反应与气化反应耦合^[31-32]

Fig. 3 Mechanism of hydrogen-oxygen reaction in supercritical water and its coupling with gasification reaction^[31-32]

2.2 实验室样机研制与运行效果

基于上述有机废液超临界水气化和氢氧化规律及其耦合匹配方法的研究,本团队试制了超临界多元热流体发生器实验室样机并进行测试验证^[35-36]。该样机系统主要包括空气输送单元、物料输送单元、电气控制单元、超临界多元热流体发生反应器及加热器、换热器、阀门集成单元等;空气输送单元控制精度为 0.5%,可实现 0.1~32 MPa 高压下流量范围 0.1~7 N·m³ 的宽参数范围调节,采用多点分布式、流量独立调节的进空气方式;物料输送单元是以实验室专利技术“活塞隔离、交替推挤,多柱塞泵多加料器”为核心的连续式物料输送系统,实验室样机如图 4(a)所示。该样机已完成多轮次 72 h 连续运行测试,选用渤海油田 LD27-2WHPB 井原油,产生的超临界多元热流体参数为 25 MPa、400℃、50~120 L/h,其中 H₂O、N₂ 和 CO₂ 的体积分数分别为 36.2%、55.7% 和 7.9%,运行安全稳定,样机连续运行效果如图 4(b)和图 4(c)所示。与传统“火箭发



(a) 实验室样机实物图^[35]

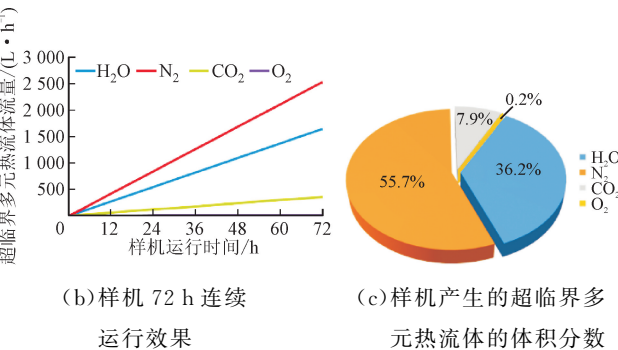


图 4 超临界多元热流体发生实验室样机及运行效果^[35]
Fig. 4 Lab-scale prototype of multi-component supercritical thermal fluid (mcSCTF) generation system and its running performance^[34]

动机的高压燃烧喷射”式多元热流体发生器相比,超临界多元热流体发生器可采用油田有机废液为原料,不仅摆脱了对柴油、天然气等高附加值燃料的依赖,更实现了废液的无害化处理与资源化利用,经济效益和环境效益显著。

2.3 超临界多元热流体发生系统能量流与物质流匹配热力计算

为进一步提升超临界多元热流体发生器系统的能量效率,基于热力学第一和第二定律,以柴油为物料(含油废水模型化合物)开展了系统能量分析和焓分析,甄别出了影响系统热力学效率提升的关键单元,发现换热器和反应器是系统焓损失最大的两个单元,并对其进行了优化设计^[35-36]。图 5(a)展示了焓分析结果,换热器和反应器的焓损分别占系统总焓损 39.4% 和 40.1%;换热器热效率和反应器散热率灵敏度分析结果表明,其热力学性能的改善能显著提升系统能量效率和焓效率;当换热器热效率从 0.5 提升至 1.0 时,系统能量效率和焓效率分别从 0.45 与 0.27 增加至 0.76 与 0.38;当反应器散热率从 0 增加至 0.2 时,系统能量效率和焓效率分别从 0.68 与 0.35 下降至 0.58 与 0.32,换热器热效率及反应器散热率对能量效率和焓效率的影响如图 5(b)所示。基于此提出了能效更高、空间布置更加合理紧凑的系统优化改进方案^[37-38],优化后的超临界多元热流体发生系统能量效率和焓效率分别提升了 8.3% 和 5.6%,达到 71.5% 和 39.3%,优化的超临界多元热流体发生系统流程如图 5(c)所示。该优化方案为超临界多元热流体发生技术的持续改进和示范工程建设提供了理论支撑。

综上,现有研究证实了采用油田有机废液为原料、通过超临界水气化与氢氧化技术处理废液、生产超临界多元热流体的理论先进且技术可行,具备了开展现场先导示范的有利条件。需要指出的是,油田现场难处理的有机废液以含聚油泥为主,且产量高、无机盐成分复杂、超临界热流体需求量大,因此,下一步应重点开展高灰分含聚油泥的超临界水气化动力学研究,以及无机盐在超临界水中的溶解、结晶规律,并开发适用于含聚油泥超临界水气化的反应器,研制具有现场单井示范规模、完全自热(气化吸热与氢氧化放热相匹配)、无局部过热点的工程样机并开展现场先导示范。

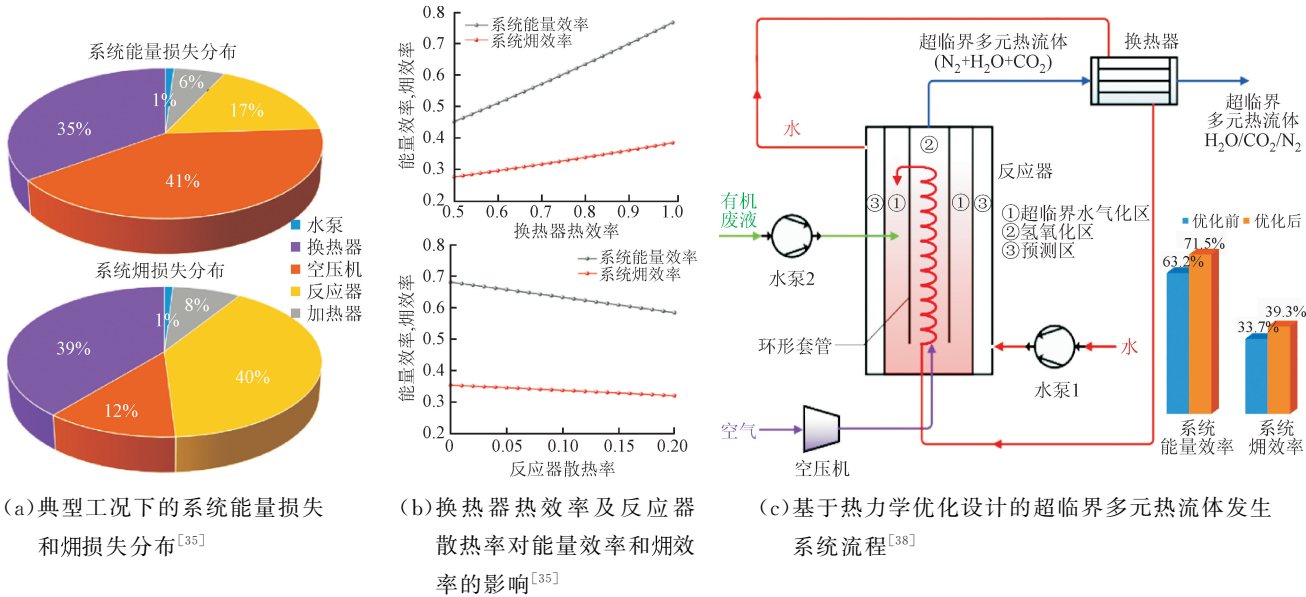


图 5 超临界多元热流体发生系统的热力学分析与优化^[35,38]

Fig. 5 Thermodynamic analysis and optimization of multi-component supercritical thermal fluid generation system^[35, 38]

3 超临界水/多元热流体地下原位转化流质化开采

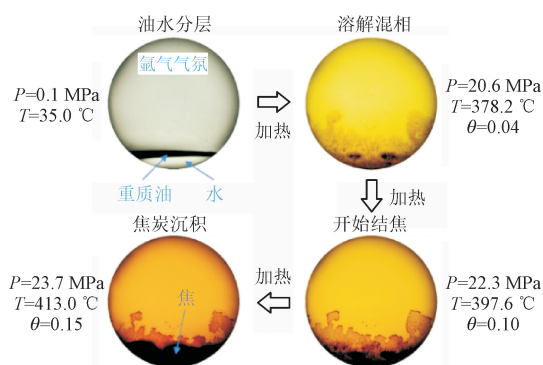
3.1 稠油在超临界水中的热物理溶解和热化学转化

3.1.1 超临界水中稠油大分子的溶解与扩散

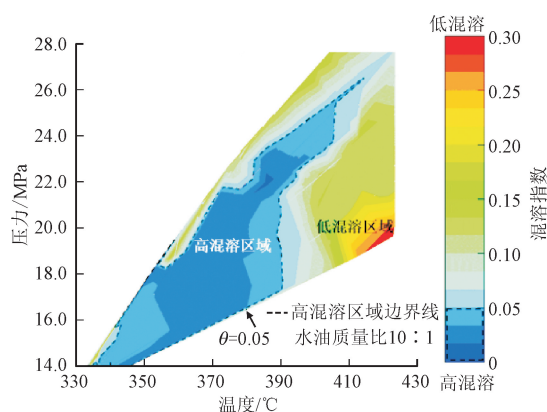
重质油在超临界水中溶解扩散特性是形成超临界混相驱、提高采收率的基础和关键,本团队采用可视化实验和分子动力学模拟的方法从宏观和微观两个方面研究获得溶解混相条件和调控方法。宏观上,采用可视化实验研究吐哈鲁克沁超稠油在超临界水中混溶条件,先基于 Hansen 溶解度参数理论和相似相容原则,理论分析指出重质油在超临界水中溶解混相的条件是水油的介电常数 ϵ 和溶解度参数的氢键力分量 δ_{H} 相同或相近^[39];重质油和水在加热加压条件下相行为经历了重力分层-混溶-结焦-结焦累积的演变过程,重质油和水的相关行为演变如图 6(a) 所示;基于相行为图像数字化处理,引入混溶指数 θ (灰度值小于阈值的像素点个数/像素点总个数)进行量化表征,提出 $\theta=0.05$ 作为混溶判据,测绘出基于温度和压力的混溶指数分布如图 6(b) 所示。重质油含有少量氧、氮、硫和金属杂原子,可看作具有弱极性的非极性物质,其相对介电常数范围为 1.8~3.0,而超临界水的物性变化剧烈,仅在适当的温度和压力范围内能与重质油混溶,基于实验研究温度、压力和水油比的参数敏感性,指出实现

混溶的条件为温度高于 410 ℃、压力高于 25.6 MPa、水油质量比高于 2.5:1。微观上,采用分子动力学模拟解耦化学反应,研究纳米受限空间中油分子在超临界水中的混溶规律,重点对比油分子在超临界水和亚临界水中脱附、扩散和溶解的动态演变过程^[40]。图 6(c) 展示的模拟结果表明,在 2 000 ps 模拟时间内,超临界水能够使石英表面吸附的烃类有机质完全溶解脱附,而亚临界水只能溶解部分游离烃,并且超临界水对页岩储层狭缝中吸附烃的提取速度高于亚临界水。烃类在超临界水中的溶解是脱附和扩散的耦合作用过程。根据油的相对浓度与时间的关系定义脱附速度,用于量化吸附油的厚度变化和超临界提取过程。图 6(d) 和图 6(e) 展示了脱附速率变化表明温度对脱附过程有积极影响,并在脱附过程中起主导作用,而压力则起抑制作用,温度升高对脱附速率的提升效果(623 K 提升到 823 K)比压力降低(15 MPa 提升到 35 MPa)的效果大 3.4 倍。温度的升高降低了吸附稳定性,促进了扩散,有利于烃类的提取,压力的升高通过加强油水相互作用使开始脱附时间提前,并通过抑制扩散来延长完全脱附时间。通过对达到完全脱附条件时不同超临界流体的适用储层进行分析发现,在浅层较低压力条件下,过热蒸汽或亚临界水可有效提取吸附油,而在深度大于 2 994 m 的深层条件下,压力大于 30 MPa,只能采用高温的超临界水提取吸附油。上述实验和模拟结果表明,与液态水和蒸汽相比,超临界

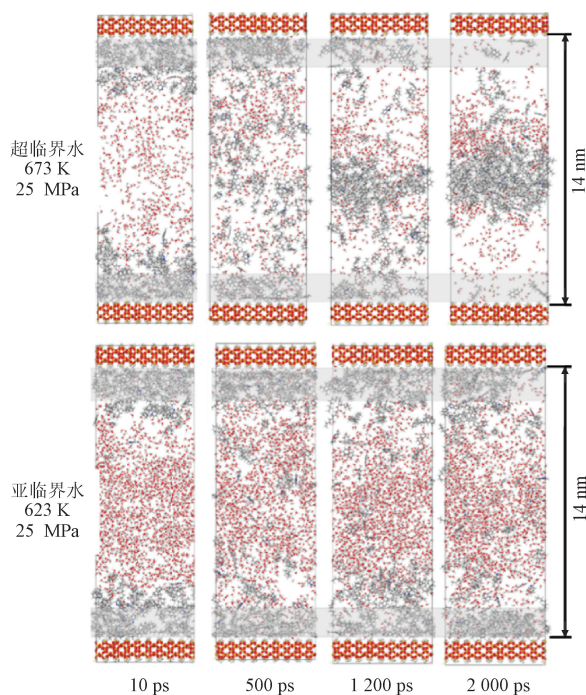
水具有独特的热溶剂特性,可通过温压调控使其具有与油分子相近的介电常数和溶解度参数,从而能将岩石壁面重质油解吸、扩散并完全溶解形成混相。



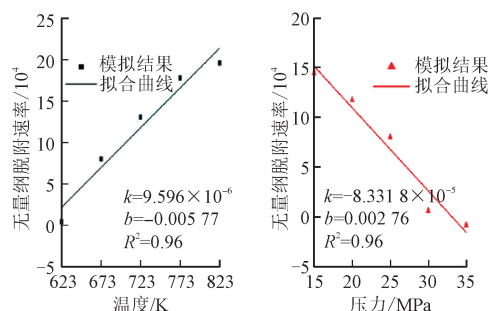
(a) 重质油和水在升温升压下相行为演变^[39]



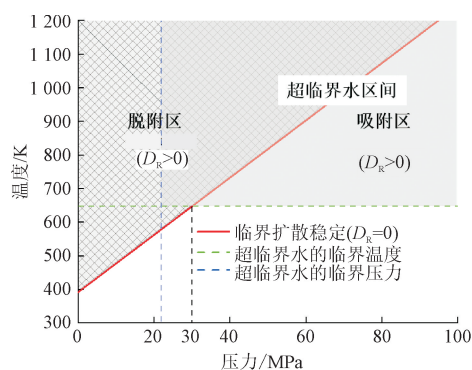
(b) 重质油在超临界水中混溶指数分布^[39]



(c) 亚临界水 $T=623$ K 和超临界水 $T=673$ K 提取油分子轨迹^[40]



(d) 超临界水温度和压力对油脱附的影响^[40]



(e) 油分子的最小脱附温度^[40]

图 6 重质油在超临界水中溶解与扩散特性^[39-40]

Fig. 6 Dissolution and diffusion of heavy oil in supercritical water^[38-39]

3.1.2 超临界水中重质油轻质转化及反应动力学

超临界水的高反应性能将原油中重质馏分水热改质转化为轻质油气,从而降低原油黏度、改善流动性并提高采出油品质,研究阐明重质油在超临界水中热化学反应机理是发展原位转化技术的基础与前提。本团队选取胜利单家寺超稠油进行超临界水热化学转化实验研究,开展了温度、压力和时间等参数敏感性研究,并基于集总思路建立了考虑相分离的反应动力学模型进行机理分析和产物预测^[41]。研究结果表明,温度和时间是决定产物分布和降解率(反应前后胶质、沥青质和缩聚产物质量分数降低的百分幅度)的最主要因素,在 $380\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 440\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内,升高温度使重质组分显著减少,芳香烃含量、产气量单调增多,在 $440\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时降解率可达 34.3% 。通过超临界水氛围与氮气、过热蒸汽氛围下稠油轻质转化的对比结果可发现,超临界水氛围下产物中芳香烃含量更多,结焦量最低,降解率可达 40.4% ,重质油轻质转化的反应温度敏感性如图 7(a)所示,改质后产物分布和降解率如图 7(b)所示;构建的反应动力学模型决定系数 $R^2>0.9$ 、预测精度高,主要反应路径为:胶质倾向于裂解为饱和烃与气,沥青质倾向于裂解为芳香烃与胶质以及向沥青质核心的缩聚,沥青质的质量分

数先增大后减少的趋势与结焦的生成密切相关,通过增强超临界水体系对沥青质核心的溶解作用可减小结焦趋势。反应动力学网络如图 7(c)所示, k 为反应速率常数,下标代表物质间的转化方向,超临界水中重质油轻质转化的 3 个阶段反应机理如图 7(d)所示;进而提出超临界水中重质油热化学转化存在诱导期、裂解期和产气期 3 个阶段,诱导期内气体、饱和烃、部分芳香烃和胶质易溶解于超临界水环境,未溶解的芳香烃、胶质和沥青质则倾向于形成油滴,重质组分裂解为轻质组分的同时胶质可缩聚为

沥青质;进入裂解期后重质组分进一步裂解,沥青质核心进一步缩聚,若达到溶解度极限则会出现相分离,析出焦炭;当反应时间足够长时,进入产气期,重质组分的裂解达到反应平衡,仅有少量油滴分散于超临界水中,不再产生结焦,且有利于烃类气体产生。上述研究结果表明,超临界水能将重质油轻质转化的关键机理在于提供了分散胶质、沥青质的溶剂环境,促进大分子稠环化合物的开环反应^[23,42],并且可提供原位氢,阻止裂解产生大分子自由基之间过多的缩聚反应^[43-44]。

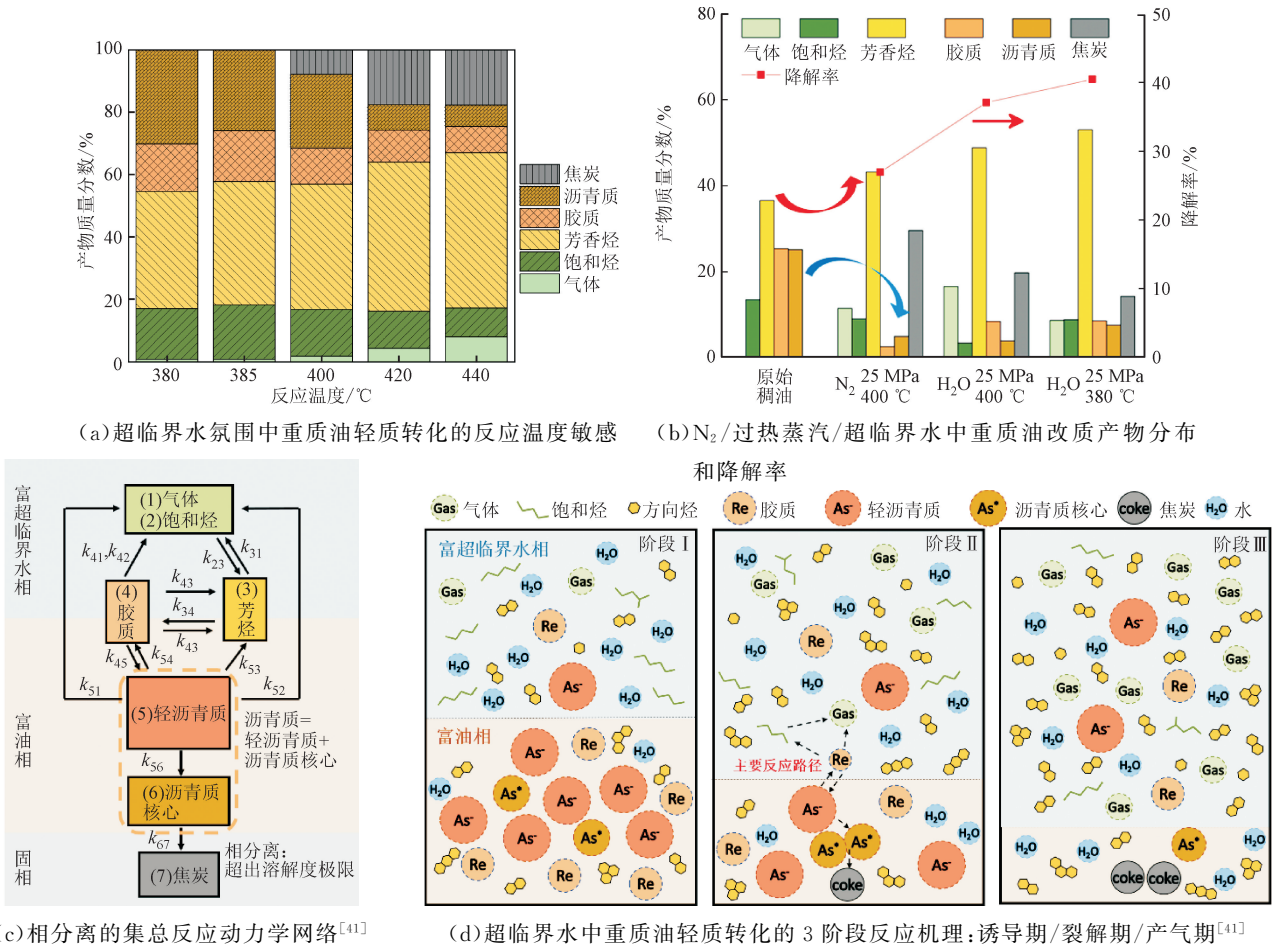


图 7 重质油在超临界水中轻质转化反应机理及规律^[41]

Fig. 7 Reaction mechanism and characteristics of heavy oil upgrading in supercritical water^[41]

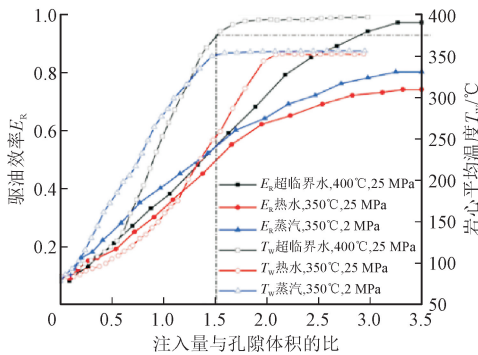
3.2 稠油注超临界水/多元热流体岩心驱替及吞吐提高采收率

岩心注采实验是评价超临界水原位转化开采技术的核心方法,本团队选取吐哈鲁克沁超稠油和渤海南堡稠油开展了岩心尺度驱替和吞吐实验^[45-48],获得了超临界水/多元热流体的驱油效率、采出油品质、注采阶段动态演变规律。吐哈鲁克沁超稠油超临界水驱替和吞吐实验结果表明,25 MPa、400 °C 超临界水驱获得高达 97% 的单管驱油效率^[49-50],超临

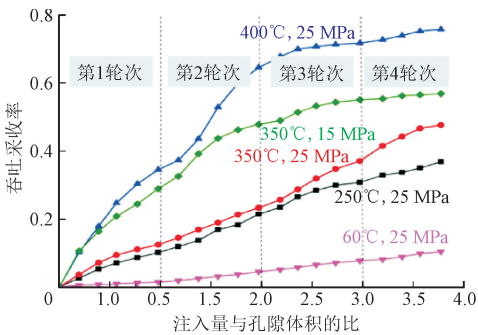
界水驱油效率及岩心平均温度如图 8(a)所示,本团队进一步通过温度和压力场分析证明,超临界水混相驱的形成是提高采收率的关键,同时还发现了由于临界区水密度剧烈变化引发的超临界水超覆现象,其发生晚、持续短,相较于蒸汽超覆能扩大波及范围,此外分析采出油的馏分发现,轻质组分的质量分数显著增加;二维填砂岩心模型注超临界水吞吐采收率最高,采油速度也最快,4 轮次累计采收率可达 75.90%,超临界水 4 轮次吞吐采收率如图 8(b)

所示,二维填砂岩心模型注蒸汽吞吐时,蒸汽-油两相密度差大且无法混溶,极易发生超覆和窜流现象,增加热损失、减少波及范围,从超临界水吞吐开发过程中岩心温度场动态变化过程中可以看出,超临界水与稠油混溶,混溶区快速发展和扩大,超临界水与稠油的混溶流体可向水平方向扩展,波及体积快速增长,极大地减弱了超覆和窜流,提高波及效率和热效率。从渤海南堡超稠油超临界多元热流体驱替实验可以看出,其采油速度比超临界水驱进一步加快;超临界多元热流体驱兼具了热力/化学剂/气体驱的多重优势,驱替过程中完全消除重力超覆;超临界多

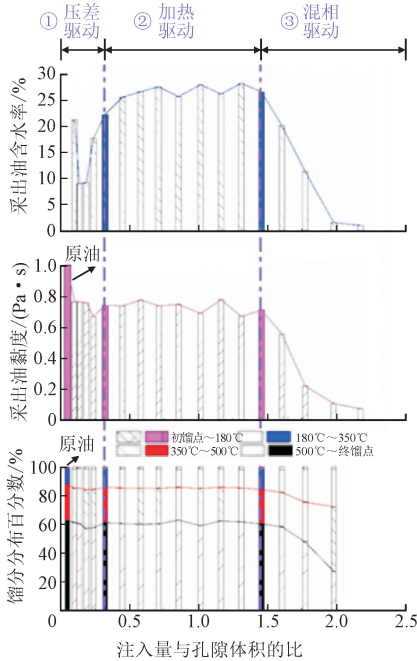
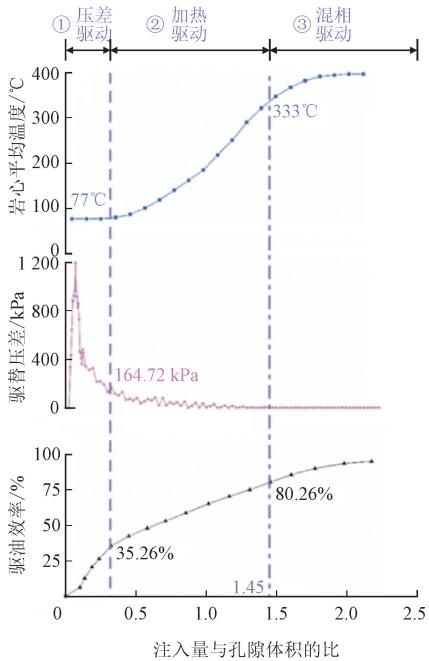
元热流体中的 CO_2 极易溶于原油,形成泡沫状原油,增大了原油弹性势能, N_2 不溶于原油,在注入初期更快转入气驱,提高岩心加热速率;跟踪填砂模型管水驱开采动态,并基于对驱替过程岩心热物理场分布及演变规律,将超临界水/超临界多元热流体驱开采分为驱替压差主导、岩心温度主导、热流体相态主导 3 个阶段^[51-52],超临界多元热流体驱替动态特性及阶段划分如图 8(c)所示。上述室内岩心实验结果表明,超临界水和超临界多元热流体能显著提高采收率和采出油品质,其核心机理是超临界混相驱的形成。



(a) 超临界水驱油效率及岩心平均温度^[49]



(b) 超临界水 4 轮次吞吐采收率



(c) 超临界多元热流体驱替动态特性及阶段划分^[52]

图 8 岩心模型注超临界水/多元热流体开发提高采收率特性^[49,52]

Fig. 8 Enhanced oil recovery performance by supercritical water or multi-component thermal fluid based on core experiments^[49,52]

3.3 低成熟页岩在超临界水中生烃转化制油气

低成熟富有机质页岩有效开发的关键是加速干

酪根的生烃演化,本团队实验研究了超临界水环境中页岩有机质生烃转化规律,并基于页岩干酪根热

生烃转化机理和超临界水可调控的热化学特性,提出了近临界区制油(300~500℃)和超临界区制气(500~700℃)的两条技术路径并验证了其可行性^[11,53-58]。在近临界区,选取鄂尔多斯盆地1~4 cm尺度的块状油页岩开展了超临界水转化生油实验,研究表明,随着温度的升高,在380~450℃范围内,产油率先增后减,在430℃时达到最佳产油率为4.2 kg/t,产油中的重质组分的质量分数随温度的升高逐渐增多,近临界区产油组分的质量分数如图9(a)所示;产气中的氢气与甲烷的选择性随温度的升高逐渐增大^[11]。在超临界区,选取渤海湾盆地济阳坳陷粉末状页岩(粒度为10~150目),开展了超临界水转化生气研究,结果表明温度和时间是影响产气量和选择性的主要因素。温度的升高促进了吸热的蒸汽重整和热解反应,加速了水气变换反应^[53],超临界区气体体积及组分如图9(b)所示。压力增加对气化的负面影响较小,可以忽略。随着反应时间延长,或者水

岩质量比增加,或者页岩粒径减小,碳气化效率和氢气选择性均先上升后趋于稳定。同时考察了页岩无机矿物对干酪根生烃转化的影响,在380℃条件下,页岩矿物整体上增加了34.2%的产油量,但对产气量的影响很小,无机矿物对页岩干酪根生油的影响如图9(c)所示。其中,碳酸盐岩促进生油而抑制生气,硅酸盐则相反,黄铁矿有利于油气的生成^[54]。还发现超临界水能增大页岩微纳孔隙的孔体积和比表面积,380℃超临界水转化后,页岩孔隙体积从0.059 cm³/g增加到0.106 cm³/g,增加了79.7%,页岩比表面积从0.805 m²/g增加到8.249 m²/g,增加了10倍^[54-55]。气体吸附-高压压泵联合表征页岩孔隙分布及在超临界水中演变规律如图9(d)所示,扫描电镜观测页岩表现孔隙结构演变如图9(e)所示。上述研究结果表明,超临界水能加速低成熟页岩中干酪根生烃转化为油气且能扩孔增容,最佳制油和制气温度分别为430℃和700℃。

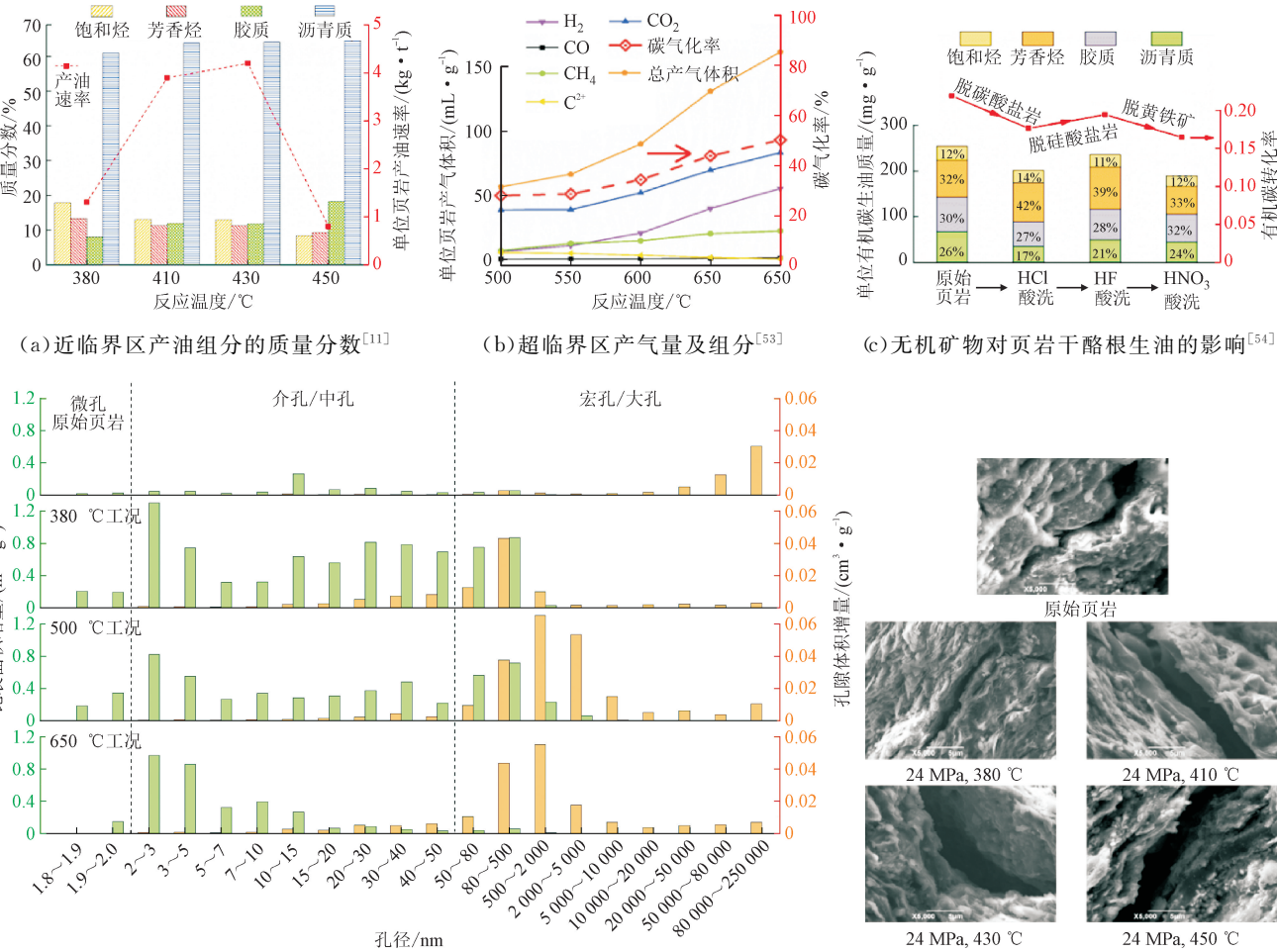


图9 低成熟页岩在超临界水中生烃转化特性^[11,53-55]

Fig. 9 Hydrocarbon generation characteristics of low-maturity shale in supercritical water^[11,53-55]

综上,现有研究证实了超临界水/多元热流体具有强化油藏孔隙热质传递、溶解油气形成混相驱、加速干酪根生烃与重质油轻质转化的多重优势,能显著提高采收率与油气品质,适用于重质油资源开发。为下一步开展现场先导示范提供开发方案与关键工艺参数,应重点开展大尺度三维比例模化实验与数值模拟考察在目标油藏物性下的井网布置方法与注采工艺参数等开发方案。

3.4 注入井中超临界水流动与传热

超临界水原位转化技术的高效实施需要准确预测注入井井底温度与压力,然而超临界水在临界区附近剧烈的物性变化导致其在井筒中的流动传热行为更为复杂,给预测模型的构建带来挑战^[39,59-60]。本团队构建并通过自主开发程序实现了注入井中超临界水流动传热数值模型。井筒多层结构及建模思路如图 10(a)所示,通过该模型获得了注入参数及井筒参数对井底温度、压力及井筒热损失的影响规律^[61]。模型中将注入井中超临界水流动传热过程分为隔热油管内超临界水流动传热、井筒各层传热以及地层中的非稳态导热 3 个部分,三者能量守恒的约束下相互耦合,超临界水摩阻系数修正关联

式如图 10(b)所示。对管内流动传热,由于临界区水物性剧烈变化会导致壁面附近与主流间存在显著温差,进而产生流动阻力计算偏差过大^[62-63],提出超临界水的流动阻力系数修正关联式,图 10(b)展示了其计算结果平均相对误差低于 3.5%,较同类修正公式精度较高;对地层导热,采用交替方向隐式算法直接求解二维非稳态导热方程以提高计算精度。与油田现场实测数据对比,本模型对井筒内超临界水温度和压力预测误差均低于 1%,模拟结果与现场数据的对比如图 10(c)所示。对注入温度、压力、流量及油管视导热系数进行井底温度与压力的敏感性分析,发现要提高井底温度可通过提高注入温度、选取适中的注入压力与流量实现,而提高井底压力需要提高注入压力、降低注入温度与流量;值得关注的是,降低隔热油管视导热系数能在保持井底压力的同时显著提高井底温度和降低井筒热损失,采用高性能隔热油管并及时更换隔热性能衰减油管至关重要。数值模拟与现场数据对比结果表明,本模型能准确预测超临界水在注入井中流动传热规律,实现井口注入参数和井底开采参数的相互预测,为超临界水原位转化技术的现场应用提供有力支撑。

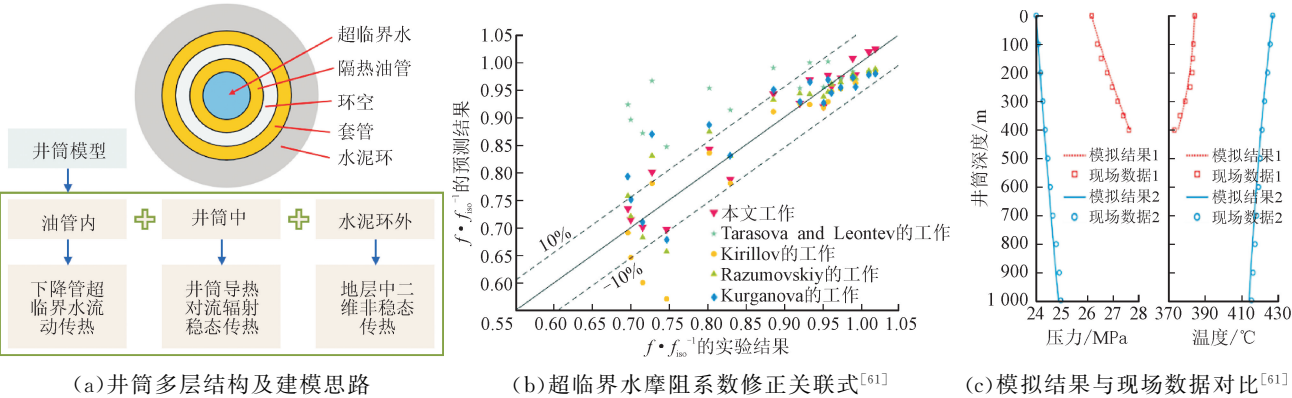


图 10 井筒注入超临界水流动传热数值模拟^[61]

Fig. 10 Numerical simulation on flow and heat transfer of supercritical water injected into wellbore^[61]

4 结论与展望

重质油资源是我国未来油气接替的战略性选择,但现有重质油开采技术存在采收率低和燃料消耗大等问题,超临界多元热流体发生及地下原位转化开采颠覆了传统重质油资源开采方法,采用油田有机废液为原料,通过超临界水气化和氢氧化方法生产超临界多元热流体,通过超临界混相驱与水热改质方法提高油气采收率与品质。本文综合分析了针对稠油和低成熟页岩开展的系列理论、实验和数

值模拟研究工作,构建了实验室样机系统并通过了第三方检测,油田有机废液碳气化率超 98%、稠油岩心驱替效率超 97%、页岩有机质生烃转化效率超 60%,实现了实验室尺度下高效清洁低成本开发重质油资源。

超临界多元热流体发生及地下原位转化开采技术的应用对提高我国油气产量、保障能源安全意义重大。开展现场先导示范是实现该技术大规模推广应用的前提,为此有必要重点攻关:①超临界水中无机盐结晶的调控策略、高含灰含聚油泥超临界水气

化反应器开发,及含聚油泥超临界水气化与氢氧化完全耦合匹配调控方法;②适用于单井注采的超临界多元热流体发生示范装置及安全稳定运行策略;③大尺度三维油藏比例模化实验及关键工艺参数;④超临界多元热流体注采过程管道-井筒-油藏一体化数值模拟计算与开发方案优化。

参考文献:

- [1] 国家统计局. 中国统计年鉴-2022 [EB/OL]. [2023-03-15]. <http://www.stats.gov.cn/sj/ndsj/2022/index.htm>.
- [2] 金之钧,王冠平,刘光祥,等. 中国陆相页岩油研究进展与关键科学问题 [J]. 石油学报, 2021, 42(7): 821-835.
JIN Zhijun, WANG Guanping, LIU Guangxiang, et al. Research progress and key scientific issues of continental shale oil in China [J]. Acta Petrolei Sinica, 2021, 42(7): 821-835.
- [3] MALKIN A Y. Oil as an object of rheology (review) [J]. Petroleum Chemistry, 2019, 59(10): 1092-1107.
- [4] KANG Zhiqin, ZHAO Yangsheng, YANG Dong. Review of oil shale in-situ conversion technology [J]. Applied Energy, 2020, 269: 115121.
- [5] ALI S M F, THOMAS S. The promise and problems of enhanced oil recovery methods [J]. Journal of Canadian Petroleum Technology, 1996, 35(7): 57-63.
- [6] SPEIGHT J G. 稠油及油砂提高采收率方法 [M]. 田冷,顾岱鸿,田树宝,译. 北京:石油工业出版社, 2017.
- [7] HUC A Y. Heavy crude oils: from geology to upgrading: an overview [M]. Paris, France: Editions Technip, 2011.
- [8] THOMAS S. Enhanced oil recovery: an overview [J]. Oil & Gas Science and Technology: Revue d'IFP Energies Nouvelles, 2008, 63(1): 9-19.
- [9] 赵文智,胡素云,侯连华. 页岩油地下原位转化的内涵与战略地位 [J]. 石油勘探与开发, 2018, 45(4): 537-545.
ZHAO Wenzhi, HU Suyun, HOU Lianhua. Connotation and strategic role of in-situ conversion processing of shale oil underground in the onshore China [J]. Petroleum Exploration and Development, 2018, 45(4): 537-545.
- [10] 邹才能,朱如凯,白斌,等. 致密油与页岩油内涵、特征、潜力及挑战 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2015, 34(1): 1-17.
ZOU Caineng, ZHU Rukai, BAI Bin, et al. Significance, geologic characteristics, resource potential and future challenges of tight oil and shale oil [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2015, 34(1): 1-17.
- [11] XIE Tian, ZHAO Qiuyang, DONG Yu, et al. Experimental investigation on the hydrocarbon generation of low maturity organic-rich shale in supercritical water [J]. Oil Shale, 2022, 39(3): 169-188.
- [12] 朱宇龙,陆涛,青俊,等. 小型燃煤蒸汽锅炉节能技术分析 [J]. 节能技术, 2010, 28(6): 569-572.
ZHU Yulong, LU Tao, QING Jun, et al. Technological analysis of energy saving of small coal-fired steam boiler [J]. Energy Conservation Technology, 2010, 28(6): 569-572.
- [13] HEIN F J. Geology of bitumen and heavy oil: an overview [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2017, 154: 551-563.
- [14] 谷企平. 小型立式燃油蒸汽锅炉 [J]. 工业锅炉, 1994(2): 2-4.
GU Qiping. Small vertical coal-fired steam boiler [J]. Industrial Boiler, 1994(2): 2-4.
- [15] 吕晓军,王鹏南,王惠云. 130 t/h 燃气蒸汽锅炉的开发设计 [J]. 工业锅炉, 2021(1): 30-33, 66.
LÜ Xiaojun, WANG Pengnan, WANG Huiyun. Development and design of 130 t/h gas-fired steam boiler [J]. Industrial Boilers, 2021(1): 30-33, 66.
- [16] YANG Liqiang, ZHOU Dasheng, SUN Yuhuan. SAGD as follow-up to cyclic steam stimulation in a medium deep and extraheavy-oil reservoir [C]//International Oil & Gas Conference and Exhibition in China. Richardson, TX, USA: OnePetro, 2006: SPE-104406-MS.
- [17] 唐晓旭,马跃,孙永涛. 海上稠油多元热流体吞吐工艺研究及现场试验 [J]. 中国海上油气, 2011, 23(3): 185-188.
TANG Xiaoxu, MA Yue, SUN Yongtao. Research and field test of complex thermal fluid huff and puff technology for offshore viscous oil recovery [J]. China Offshore Oil and Gas, 2011, 23(3): 185-188.
- [18] 王雪飞,杨歧年,赵启彬. 多元热流体吞吐技术在海洋稠油探井测试中的应用 [J]. 油气井测试, 2011, 20(3): 35-36.
WANG Xuefei, YANG Qinian, ZHAO Qibin. Application of multiple thermal fluid handling technology in testing of the exploration well for marine heavy oil [J]. Well Testing, 2011, 20(3): 35-36.
- [19] SHAH A, FISHWICK R, WOOD J, et al. A review of novel techniques for heavy oil and bitumen extraction and upgrading [J]. Energy & Environmental Science, 2010, 3(6): 700-714.
- [20] WEINGÄRTNER H, FRANCK E U. Supercritical water as a solvent [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2005, 44(18): 2672-2692.
- [21] WAGNER W, KRETZSCHMAR H J. IAPWS industrial formulation 1997 for the thermodynamic proper-

- ties of water and steam [M]//International Steam Tables: Properties of Water and Steam Based on the Industrial Formulation IAPWS-IF97. Berlin, Germany: Springer, 2008: 7-150.
- [22] LAMB W J, HOFFMAN G A, JONAS J. Self-diffusion in compressed supercritical water [J]. The Journal of Chemical Physics, 1981, 74(12): 6875-6880.
- [23] JIN Hui, WU Yue, GUO Liejin, et al. Molecular dynamic investigation on hydrogen production by polycyclic aromatic hydrocarbon gasification in supercritical water [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(6): 3837-3843.
- [24] BÜHLER W, DINJUS E, EDERER H J, et al. Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near-and supercritical water [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2002, 22(1): 37-53.
- [25] LI Sha, ZHU Chao, GUO Simao, et al. A dispersed rutile-TiO₂-supported Ni nanoparticle for enhanced gas production from catalytic hydrothermal gasification of glucose [J]. RSC Advances, 2015, 5(100): 81905-81914.
- [26] CHENG Zening, JIN Hui, LIU Shanke, et al. Hydrogen production by semicoke gasification with a supercritical water fluidized bed reactor [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(36): 16055-16063.
- [27] PENG Zhiyong, RONG Siqi, XU Jialing, et al. Reaction pathways and kinetics for hydrogen production by oilfield wastewater gasification in supercritical water [J]. Fuel, 2022, 314: 123135.
- [28] XU Jialing, PENG Zhiyong, RONG Siqi, et al. Model-based thermodynamic analysis of supercritical water gasification of oil-containing wastewater [J]. Fuel, 2021, 306: 121767.
- [29] XU Jialing, CHENG Zening, REN Changsheng, et al. Supercritical water gasification of oil-containing wastewater with a homogeneous catalyst: detailed reaction kinetic study [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(61): 25541-25554.
- [30] XU Jialing, KOU Jiaping, GUO Liejin, et al. Experimental study on oil-containing wastewater gasification in supercritical water in a continuous system [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(30): 15871-15881.
- [31] SU Di, BEI Lijing, ZHANG Jiawei, et al. Mechanism of H₂-O₂ reaction in supercritical water [J]. Fuel, 2022, 315: 122846.
- [32] OU Zhisong, JIN Hui, REN Zhenhua, et al. Mathematical model for coal conversion in supercritical water: reacting multiphase flow with conjugate heat transfer [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(30): 15746-15757.
- [33] MATSUMURA Y, HARADA M, NAGATA K, et al. Effect of heating rate of biomass feedstock on carbon gasification efficiency in supercritical water gasification [J]. Chemical Engineering Communications, 2006, 193(5): 649-659.
- [34] SINAĞ A, KRUSE A, RATHERT J. Influence of the heating rate and the type of catalyst on the formation of key intermediates and on the generation of gases during hydropyrolysis of glucose in supercritical water in a batch reactor [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004, 43(2): 502-508.
- [35] XU Jialing, PENG Zhiyong, RONG Siqi, et al. Optimal retrofit of a novel multi-component supercritical thermal fluid generation system via thermodynamic analysis [J]. Applied Thermal Engineering, 2023, 219: 119511.
- [36] PENG Zhiyong, XU Jialing, RONG Siqi, et al. Thermodynamic and environmental analysis for multi-component supercritical thermal fluid generation by supercritical water gasification of oilfield wastewater [J]. Energy, 2023, 269: 126766.
- [37] 西安交通大学. 一种用于稠油热采集成式的多元热流体发生系统与方法: CN202110472354. 6 [P]. 2022-08-16.
- [38] 西安交通大学. 分段式空气供给的超临界多元热流体发生系统与方法: CN202110472103. 8 [P]. 2022-02-22.
- [39] ZHAO Qiuyang, GUO Liejin, WANG Yechun, et al. Enhanced oil recovery and in situ upgrading of heavy oil by supercritical water injection [J]. Energy & Fuels, 2020, 34(1): 360-367.
- [40] ZHENG Lichen, ZHAO Qiuyang, DONG Yu, et al. Molecular dynamics simulation of sub-and supercritical water extraction shale oil in slit nanopores [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2023, 195: 105862.
- [41] DONG Yu, ZHAO Qiuyang, ZHOU Yantao, et al. Kinetic study of asphaltenes phase separation in supercritical water upgrading of heavy oil [J]. Fuel Processing Technology, 2023, 241: 107588.
- [42] LI Ning, ZHANG Xinghua, ZHANG Qi, et al. Reactivity and structural changes of asphaltene during the supercritical water upgrading process [J]. Fuel, 2020, 278: 118331.
- [43] JIN Hui, LU Youjun, LIAO Bo, et al. Hydrogen production by coal gasification in supercritical water with a fluidized bed reactor [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(13): 7151-7160.
- [44] KRUSE A, KRUPKA A, SCHWARZKOPF V, et al. Influence of proteins on the hydrothermal gasification and liquefaction of biomass: 1 comparison of different

- feedstocks [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44(9): 3013-3020.
- [45] 西安交通大学. 一种超临界水驱油模拟装置及方法: CN201610378421.7 [P]. 2018-08-14.
- [46] 西安交通大学. 一种填砂管组合装置及其边界温度控制方法: CN201610702745.1 [P]. 2018-08-10.
- [47] 西安交通大学. 一种岩心模型管内壁面绝热控制装置及方法: CN201711397782.7 [P]. 2020-08-28.
- [48] 西安交通大学. 一种用于稠油机理实验的超临界二氧化碳注入装置: CN202011585104.5 [P]. 2021-11-19.
- [49] ZHAO Qiuyang, GUO Liejin, HUANG Zujie, et al. Experimental investigation on enhanced oil recovery of extra heavy oil by supercritical water flooding [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(2): 1685-1692.
- [50] 赵秋阳, 郭烈锦, 王晔春, 等. 超临界水驱超稠油提高采收率热物理特性研究 [J]. *工程热物理学报*, 2020, 41(3): 635-642.
- ZHAO Qiuyang, GUO Liejin, WANG Yechun, et al. Thermophysical characteristics of enhanced extra-heavy oil recovery by supercritical water flooding [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2020, 41(3): 635-642.
- [51] 黄祖杰, 赵秋阳, 陈磊, 等. 超临界多元热流体提高稠油采收率机理研究 [J]. *工程热物理学报*, 2022, 43(4): 974-981.
- HUANG Zujie, ZHAO Qiuyang, CHEN Lei, et al. Fundamentals of enhanced heavy oil recovery by supercritical multi-component thermal fluid flooding [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2022, 43(4): 974-981.
- [52] HUANG Zujie, ZHAO Qiuyang, CHEN Lei, et al. Experimental investigation of enhanced oil recovery and in-situ upgrading of heavy oil via CO₂-and N₂-assisted supercritical water flooding [J]. *Chemical Engineering Science*, 2023, 268: 118378.
- [53] LIANG Xinping, ZHAO Qiuyang, DONG Yu, et al. Experimental investigation on supercritical water gasification of organic-rich shale with low maturity for syn-gas production [J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(9): 7657-7665.
- [54] ZHAO Qiuyang, DONG Yu, ZHENG Lichen, et al. Sub-and supercritical water conversion of organic-rich shale with low-maturity for oil and gas generation; using Chang 7 shale as an example [J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2023, 7(1): 155-163.
- [55] XIE Tian, ZHAO Qiuyang, JIN Hui, et al. Experimental investigation on the organic carbon migration path and pore evolution during co-thermal hydrocarbon generation of low maturity organic-rich shale and supercritical water [J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(24): 15047-15054.
- [56] XIE Tian, ZHAO Qiuyang, DONG Yu, et al. Experimental investigation on hydrocarbon generation of organic-rich shale with low maturity in sub-and supercritical water [J]. *Geoenergy Science and Engineering*, 2023, 223: 211553.
- [57] 谢天, 赵秋阳, 董宇, 等. 超临界水转化低成熟富有机质页岩生烃特性实验研究 [J]. *工程热物理学报*, 2022, 43(10): 2675-2680.
- XIE Tian, ZHAO Qiuyang, DONG Yu, et al. Experimental investigation on hydrocarbon generation characteristics of low maturity organic-rich shale converted by supercritical water [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2022, 43(10): 2675-2680.
- [58] 西安交通大学. 一种页岩油开发注采系统及方法: CN202010724527.4 [P]. 2022-04-22.
- [59] DEEV V I, KHARITONOV V S, BAISOV A M, et al. Hydraulic resistance of supercritical pressure water flowing in channels: a survey of literature [J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2021, 380: 111313.
- [60] 张毅, 王良, 陶文铨, 等. 超临界蒸汽注射井筒散热损失及压力降的计算 [J]. *工业加热*, 2000(5): 19-23.
- ZHANG Yi, WANG Liang, TAO Wenquan, et al. Numerical calculation on heat loss and pressure drop of oil-well with supercritical vapor injection [J]. *Industrial Heating*, 2000(5): 19-23.
- [61] ZHAO Qiuyang, LEI Yuhuan, JIN Hui, et al. Numerical simulation of flow and heat transfer performance during supercritical water injection in vertical wellbore: a parameter sensitivity analysis [J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2023, 183: 107855.
- [62] 赵秋阳, 王晔春, 邹遂丰, 等. 井筒内超临界水流动传热特性数值研究 [J]. *工程热物理学报*, 2018, 39(10): 2213-2218.
- ZHAO Qiuyang, WANG Yechun, ZOU Suifeng, et al. Numerical study on flow and heat transfer of supercritical water injection in wellbores [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2018, 39(10): 2213-2218.
- [63] ANGELUCCI M, AMBROSINI W, FORGIONE N. Numerical estimation of wall friction ratio near the pseudo-critical point with CFD-models [J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2013, 264: 71-79.

(编辑 武红江)